



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 09213335

(43)Date of publication of application: 15.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
C01B 31/02  
C01B 31/04  
H01M 4/02  
H01M 10/40  
// D01F 9/145

(21)Application number: 08311920

(71)Applicant:

TOSHIBA CORP

(22)Date of filing: 22.11.1996

(72)Inventor:

TAKAMI NORIO

SATOU ASAKO

OSAKI TAKAHISA

(30)Priority

Priority number: 07305960 Priority date: 24.11.1995 Priority country: JP

07309104

28.11.1995

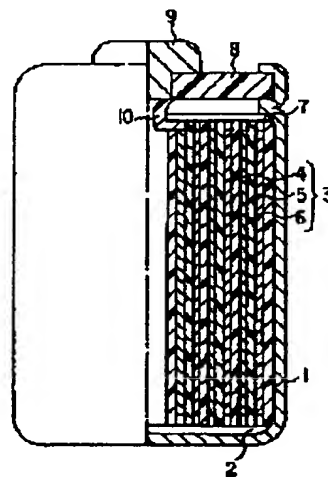
JP

(54) LITHIUM SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary cell improving a discharge capacity and a cycle life by reforming a negative electrode containing a carbon substance.

SOLUTION: In a lithium secondary cell provided with a positive electrode 4, negative electrode 6 containing a carbon substance storing/releasing a lithium ion and a nonaqueous electrolyte, the carbon substance of the negative electrode 6 has an amorphous carbon structure region and graphite structure region, a peak corresponding to 340nm or less d002 (where d002 shows surface space of (002) surface) is provided in powder X-ray analysis, and true density is set so as to be 1.8g/cm<sup>3</sup> or more.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-213335

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
		1 0 1	31/04	1 0 1 Z
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-311920

(22) 出願日 平成8年(1996)11月22日

(31) 優先権主張番号 特願平7-305960

(32) 優先日 平7(1995)11月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-309104

(32) 優先日 平7(1995)11月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 佐藤 麻子

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

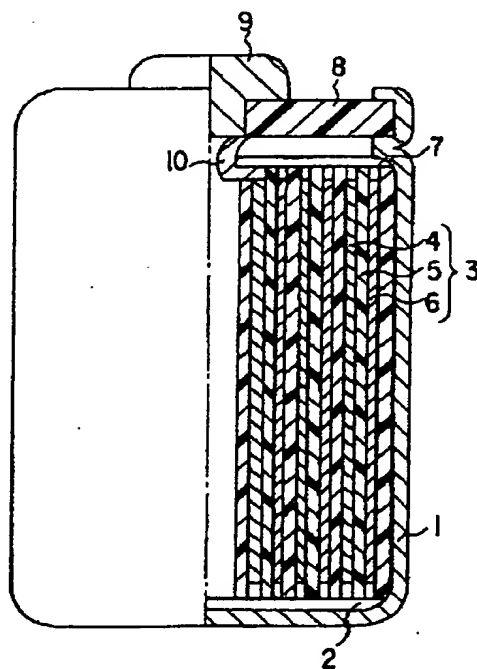
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 炭素質物を含む負極の改良により放電容量およびサイクル寿命が向上されたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、前記負極の炭素質物は、無定形炭素構造領域および黒鉛構造領域を有し、粉末X線回折に  $0.340\text{ nm}$  以下の  $d_{002}$  (但し、 $d_{002}$  は (002) 面の面間隔を示す) に相当するピークが存在し、かつ真密度が  $1.8\text{ g/cm}^3$  以上であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、

前記負極の炭素質物は、無定形炭素構造領域および黒鉛構造領域を有し、粉末X線回折に0.340nm以下の $d_{002}$ （但し、 $d_{002}$ は(002)面の面間隔を示す）に相当するピークが存在し、かつ真密度が $1.8\text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記炭素質物は、前記無定形炭素構造領域に小角X線散乱法による直径が0.1~20nmの空隙を有することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記炭素質物は、前記無定形炭素構造領域に0.370nm以上の $d_{002}$ を有することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、

前記負極の炭素質物は、無定形炭素構造領域および黒鉛構造領域を有し、粉末X線回折に0.340nm以下の $d_{002}$ （但し、 $d_{002}$ は(002)面の面間隔を示す）に相当するピークが存在し、かつ真密度が $1.8\text{ g/cm}^3$ 以上であり、前記無定形炭素構造領域は小角X線散乱法による直径が0.1~20nmの空隙を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、

前記負極の炭素質物は、無定形炭素構造領域および黒鉛構造領域を有し、粉末X線回折に0.340nm以下の $d_{002}$ （但し、 $d_{002}$ は(002)面の面間隔を示す）に相当するピークが存在し、かつ真密度が $1.8\text{ g/cm}^3$ 以上であり、前記無定形炭素構造領域は0.370nm以上の $d_{002}$ を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、

前記負極の炭素質物は、元素M（但し、前記元素MはMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素からなる）を含有し、かつ粉末X線回折に0.344nm以下の $d_{002}$ （但し、 $d_{002}$ は(002)面の面間隔を示す）に相当するピークが存在することを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、特に炭素質物を含む負極を改良したリチウム二次電池に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、負極活物質としてリチウムを用いた非水電解質電池は高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )、フッ化炭素[( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>]、塩化チオニル( $\text{SOCl}_2$ )等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】さらに、近年、VTR、通信機器などの各種の電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0004】リチウム二次電池は、負極にリチウムを用い、電解液として炭酸プロピレン(PC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、テトラヒドロフラン(THF)等の非水溶媒中に $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 等のリチウム塩を溶解した非水電解液やリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、また正極活物質としては主に $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$ 等のリチウムとの間でトポケミカル反応する化合物を用いることが研究されている。

【0005】しかしながら、上述したリチウム二次電池は現在まだ実用化されていない。この主な理由は、充放電効率が低く、しかも充放電が可能な回数(サイクル寿命)が短いためである。この原因は、負極のリチウムと非水電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。すなわち、放電時にリチウムイオンとして非水電解液中に溶解したリチウムは、充電時に析出する際に溶媒と反応し、その表面が一部不活性化される。このため、充放電を繰り返していくとデンドライド状(樹枝状)や小球状にリチウムが析出し、さらにはリチウムが集電体より脱離するなどの現象が生じる。

【0006】また、組成式が $\text{Li}_x\text{A}$ (AはAlなどの金属からなる)で表されるリチウム合金を負極として用いることが検討されている。この負極は単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く、高容量であるものの、リチウムイオンが吸蔵放出される際に膨脹収縮するためにリチウムイオンの吸蔵放出を繰り返す行くと合金構造が破壊される。このため、前記負極を備えたリチウム二次電池は、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0007】このようなことから、リチウム二次電池に組み込まれる負極としてリチウムを吸蔵・放出する炭素質物、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素などを用いることによって、リチウムと非水電解液との反応、さらにはデンドライド析出による負極特性の劣化を改善することが提案されている。

【0008】前記炭素質物を含む負極は、炭素質物の中

でも主に炭素原子からなる六角網面層が積み重なった構造（黒鉛構造）の部分において、前記の層と層の間にリチウムイオンが入り出すことにより充放電を行うと考えられている。このため、リチウム二次電池の負極にはある程度黒鉛構造の発達した炭素質物を用いる必要がある。しかしながら、黒鉛化の進んだ巨大結晶を粉末化した炭素質物を非水電解液中で負極として用いると、非水電解液が分解し、結果として電池の容量および充放電効率が低くなる。また、充放電サイクルが進むに従い容量低下が大きくなるため、サイクル寿命が低下するという問題点がある。

【0009】また、前記炭素質物を含む負極の高容量化が検討されている。このようなことから、J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 11, November 1995の3668頁～3677頁のTable IIには、小角X線散乱法による直径が7.4～8.8オングストロームの空隙を有するエポキシノボラック樹脂焼成体を含むカソードと、リチウム箔からなるアノードを備えたコイン型電池が開示されている。

【0010】さらに、J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 2, February 1995の326頁～332頁には、X線回折による $d_{002}$ が3.47オングストロームで、Si原子を1.8%含有した熱分解気相炭素を含むカソードとリチウム箔からなるアノードを備え、重量比容量が363mAh/gのコイン型リチウム二次電池が開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、炭素質物を含む負極の改良により放電容量およびサイクル寿命が向上されたリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、前記負極の炭素質物は、無定形炭素構造領域および黒鉛構造領域を有し、粉末X線回折に0.340nm以下の $d_{002}$ （但し、 $d_{002}$ は（002）面の面間隔を示す）に相当するピークが存在し、かつ真密度が1.8g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0013】また、本発明によれば、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、前記負極の炭素質物は、無定形炭素構造領域および黒鉛構造領域を有し、粉末X線回折に0.340nm以下の $d_{002}$ （但し、 $d_{002}$ は（002）面の面間隔を示す）に相当するピークが存在し、かつ真密度が1.8g/cm<sup>3</sup>以上であり、前記無定形炭素構造領域は小角X線散乱法によ

る直径が0.1～20nmの空隙を有することを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0014】さらに、本発明によれば、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、前記負極の炭素質物は、無定形炭素構造領域および黒鉛構造領域を有し、粉末X線回折に0.340nm以下の $d_{002}$

（但し、 $d_{002}$ は（002）面の面間隔を示す）に相当するピークが存在し、かつ真密度が1.8g/cm<sup>3</sup>以上であり、前記無定形炭素構造領域は0.370nm以上の $d_{002}$ を有することを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0015】また、本発明によれば、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、前記負極の炭素質物は、元素M（但し、前記元素MはMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素からなる）を含有し、かつ粉末X線回折に0.344nm以下の $d_{002}$ （但し、 $d_{002}$ は（002）面の面間隔を示す）に相当するピークが存在することを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるリチウム二次電池（例えば円筒形リチウム二次電池）を図1を参照して詳細に説明する。例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5及び負極6をこの順序で積層した帯状物を前記セパレータ5が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。

【0017】前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に載置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板8は前記容器1に液密に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央には嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0018】次に、前記正極4、前記セパレータ5、前記負極6および前記電解液について詳しく説明する。

1) 正極4

正極4は、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0019】前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガ、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト化

10

20

30

40

50

合物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $(0.8 \leq x \leq 1)$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガン酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、または  $\text{LiMnO}_2$ ) を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0020】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。

【0021】前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質 80~95 重量%、導電剤 3~20 重量%、結着剤 2~7 重量% の範囲にすることが好ましい。

【0022】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

## 2) セバレータ 5

前記セバレータ 5 としては、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等を用いることができる。

## 【0023】3) 負極 6

前記負極 6 は、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含む。前記炭素質物は、黒鉛構造領域および無定形炭素構造領域を備え、多相構造である。また、前記炭素質物は、粉末 X 線回折に 0.340 nm 以下の  $d_{002}$  に相当するピークが存在し、かつ真密度が  $1.8 \text{ g/cm}^3$  以上である。なお、 $d_{002}$  は、黒鉛結晶子の (002) 面の面間隔を示す。

【0024】前記炭素質物の (002) 面の面間隔  $d_{002}$  は、粉末 X 線回折によって得られる回折図のピークの位置及び半値幅から求めることができる。算出方法としては、学振法に規定された半値幅中点法を用いる。また、粉末 X 線回折測定においては、 $\text{CuK}\alpha$  を X 線源、標準物質に高純度シリコンを使用する。なお、半値幅中点法は、「Tanso (炭素)」、1963、p25 の文献に記載されている。

【0025】前記炭素質物の微細組織の一例模式図を図 2 に示す。図 2 に示すように、前記炭素質物は、多相構造であり、黒鉛構造領域 (黒鉛構造部分) を有する。この黒鉛構造領域は、主に、複数の六角網面層 20 が一定の規則性をもって配置された構造の黒鉛結晶子 C から形成される。前記炭素質物は、粉末 X 線回折において 0.340 nm 以下の  $d_{002}$  に相当するピークを有する。このようなピークは、前記黒鉛構造領域に起因すると考え

られる。一方、前記炭素質物は無定形炭素構造領域 (無定形炭素構造部分) も備えている。前記無定形炭素構造領域では、黒鉛結晶子の六角網面層 20 の配置に規則性がなく、例えば領域 D のような空隙 (欠陥) が存在する。このような無定形炭素構造領域においては、前記空隙の小角 X 線散乱法による直径が 0.1~20 nm である構造にするか、(002) 面の面間隔  $d_{002}$  に 0.370 nm 以上のものが存在する構造にするか、あるいは前記空隙の小角 X 線散乱法による直径を 0.1~20 nm にし、かつ (002) 面の面間隔  $d_{002}$  に 0.370 nm 以上のものが存在する構造にすると良い。この 0.370 nm 以上の面間隔の多くは、前記空隙に起因する (ただし、前記炭素質物は、0.370 nm 以上の  $d_{002}$  の存在比率が粉末 X 線回折の検出限界 (約 10 重量%) 以下の場合、粉末 X 線回折によって 0.370 nm 以上の  $d_{002}$  に相当するピークを検出できない)。

【0026】前記炭素質物は、粉末 X 線回折に 0.340 nm 以下の  $d_{002}$  に相当するピークを有する。このようなピークが存在しない炭素質物は、リチウム二次電池の放電容量を改善することが困難である。前記炭素質物は、粉末 X 線回折において 0.340 nm 以下の  $d_{002}$  に相当するピークのみを有していても良いが、0.340 nm を越える  $d_{002}$  に相当するピークが存在していても良い。しかしながら、粉末 X 線回折によって 0.370 nm 以上の  $d_{002}$  に相当するピークが検出される炭素質物は、真密度が  $1.8 \text{ g/cm}^3$  よりも小さくなる恐れがあり、負極の体積比容量 ( $\text{mAh/cc}$ ) が低下する恐れがある。より好ましい炭素質物は、粉末 X 線回折において 0.338 nm 以下の  $d_{002}$  に相当するピークを有するものである。さらに好ましい炭素質物は、0.3354~0.340 nm (さらに好ましくは 0.3354~0.338 nm) の  $d_{002}$  に相当するピークを有するものである。

【0027】前記炭素質物の真密度は、 $1.8 \text{ g/cm}^3$  以上にする。前記炭素質物の真密度を  $1.8 \text{ g/cm}^3$  未満にすると、前記炭素質物中の黒鉛構造領域の不足や、黒鉛構造領域の黒鉛化度の低下が生じ、負極の体積比容量が低下する。微細組織が黒鉛構造領域のみからなる炭素質物の真密度は  $2.25 \text{ g/cm}^3$  であり、黒鉛構造領域と無定形炭素構造領域とが適度な割合で共存した微細組織を有する炭素質物にする観点から、前記炭素質物の真密度の上限値は  $2.2 \text{ g/cm}^3$  にすることが好ましい。より好ましい真密度は、 $2.0 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  の範囲である。

【0028】小角 X 線散乱法による空隙の直径の測定は、以下に説明する方法で行われる。すなわち、シーメンス (Siemens) 社製の商品名が D5000 の粉末 X 線装置を用い、管球として  $\text{Cu} \cdot \text{K}\alpha$  を使用し、透過型の配置で測定を行った。また、測定条件は以下の通りである。試料ホルダーとしては、縦と横のサイズが

7

それぞれ13mmで、高さが9mmで、厚さが1.5mmのチャンバからなるものを使用した。前記試料ホルダーは、前記装置内に一次光線と直交するように配置した。窓材料として厚さが25μmの高分子フィルム(Kapton箔)を使用した。前記試料ホルダーに収容する炭素質物の量は150mg~200mgの範囲にした。入射角及び対散乱角はそれぞれ0.1°に設定した。受光スリットの幅は、0.1mmにした。 \*

$$I(q) \propto N \times V^2 \times \exp(-q^2 R_g^2 / 3) \quad (1)$$

【0031】ここで、qは波動ベクトル、Nは炭素質物中の空隙の数、Vは前記空隙の総体積を示す。得られた回転半径R<sub>g</sub>を下記(2)式に代入し、前記炭素質物の空隙の小角X線散乱法による直径R<sub>g</sub>を得る。

$$R_g = (3/5)^{1/2} \times R_p \quad (2)$$

前記炭素質物の無定形炭素構造領域の空隙(欠陥)の小角X線散乱法による直径は、0.1~20nmの範囲にすることが好ましい。前記空隙の直径がこの範囲を逸脱すると、無定形炭素構造領域に吸蔵されるリチウムイオンの量が減少し、リチウム二次電池の高容量化を達成できなくなる恐れがある。より好ましい直径は、0.5~5nmの範囲である。さらに好ましい直径は、0.5~2nmの範囲である。

【0033】前記炭素質物は、繊維状粒子か、球状粒子か、もしくは繊維状粒子と球状粒子の混合物の形態で負極中に存在することができる。なお、繊維状炭素質粒子には、炭素繊維の他に、炭素繊維を粉碎することにより得られるものも包含される。

【0034】(1) 繊維状炭素質粒子

前記繊維状炭素質粒子の平均繊維長さは、10~100μmの範囲にすることが好ましい。

【0035】前記繊維状炭素質粒子の平均繊維径は、1~20μmの範囲にすることが好ましい。また、前記繊維状炭素質粒子の比表面積は、0.1~5m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。

【0036】前記繊維状炭素質粒子は、平均繊維長さが10~100μmの範囲で、かつ平均繊維径が1~20μmの範囲である場合、アスペクト比(繊維長さ/繊維径)を2~10の範囲にすることが好ましい。前記繊維状の炭素質粒子のアスペクト比を2未満にすると、前記繊維状の炭素質粒子の横断面が負極表面に露出する比率が増加する。その結果、Liイオンの吸蔵・放出反応において、前記繊維状の炭素質粒子の横断面からの吸蔵・放出反応の比率が高くなるため、繊維状の炭素質粒子内部へのLiイオンの移動が遅くなって大電流放電性能が低下する恐れがある。また、電解液の分解が生じて充放電効率が低下する恐れがある。さらに、前記繊維状の炭素質粒子の負極中の充填密度を例えば1.3g/cm<sup>3</sup>以上に高めることが困難になる恐れがある。一方、前記繊維状の炭素質粒子のアスペクト比が

8

\*【0029】散乱角を0.4°から0.05°刻みずつ10°まで上昇させ、各散乱角における小角散乱強度を測定した。得られた散乱強度の平均値をI(q)とし、下記数1に示す(1)式から前記空隙の回転半径R<sub>g</sub>を求めた。

【0030】

【数1】

10を越えると前記繊維状の炭素質粒子が前記セパレータを貫通し易くなり、正極と負極の短絡を招く恐れがある。

【0037】前記繊維状炭素質粒子の中でも、炭素繊維を粉碎することにより得られる繊維状炭素質粒子については、平均粒径を1~100μm、より好ましくは2~40μmの範囲にすることが望ましい。

【0038】繊維状炭素質粒子の黒鉛構造領域の黒鉛結晶子の配向は、放射型であることが好ましい。こ

20 で、黒鉛結晶子の配向が放射型であるとは、繊維状炭素質粒子に存在する黒鉛結晶子の六角網面層間が繊維状炭素質粒子の外周面を向いていることを意味する。この放射型配向には、ラメラ型、ブルックスター型に属する配向も包含される。図3に、放射型配向を有する繊維状炭素質粒子21のうち、繊維状炭素質粒子21に含まれる全ての黒鉛結晶子22の六角網面層間が繊維状炭素質粒子21の外周面を向いている例を示す。なお、この繊維状炭素質粒子21は、無定形炭素構造領域に空隙23を有する。黒鉛結晶子の配向が放射型に属する繊維状炭素質粒子の中でも、その配向に適度な乱れを有しているものが好ましい。この配向に適度な乱れを有する繊維状の炭素質粒子は強度が高く、Liイオンの吸蔵・放出反応に伴う構造劣化が少ないため、寿命特性が向上される。特に、繊維状炭素質粒子の内部に存在する黒鉛結晶子の配向が乱れていると良い。このような繊維状炭素質粒子は、外周面からのLiイオンの吸蔵・放出反応が容易であり、寿命特性が向上されるばかりか急速充放電性能が向上される。ただし、繊維状炭素質粒子の黒鉛結晶子の配向を同軸同管状(オニオン型)にすると、リチウムイオンの内部拡散を妨げる恐れがある。

【0039】また、黒鉛結晶子の配向が放射型に属する繊維状炭素質粒子は、メソフェーズピッチ系炭素繊維を炭素化または黒鉛化したものから形成することが好ましい。

【0040】(2) 球状炭素質粒子

球状をなす炭素質粒子の平均粒径は、1~100μm、より好ましくは2~40μmの範囲にすることが望ましい。

【0041】球状をなす炭素質粒子の短径/長径は、

1/10以上にすることが望ましい。より好ましくは、1/2以上として真球状に近い形状にすることが望ましい。また、球状炭素質物粒子は、メソフェーズ小球体を炭素化または黒鉛化したものから形成することが好ましい。

【0042】前記球状炭素質物粒子の黒鉛構造の黒鉛結晶子の配向は、放射型、ラメラ型又はラメラ（薄層）型と放射型とが複合されたブルックスーテラー型などに行うことができる。なお、前記ブルックスーテラー型の定義については「Chemical & Physics of Carbon」Vol 4, 1968, p 243の文献、及び「Carbon」Vol 3, 1965, p 185の文献にそれぞれ記載されている。また、配向性が同心球状のもの知られている。

【0043】黒鉛構造領域と無定形炭素構造領域を備え、粉末X線回折に0.340nm以下の $d_{002}$ に相当するピークを有し、かつ真密度が $1.8\text{ g/cm}^3$ 以上である炭素質物は、例えば、以下の(1)～(3)に示す方法により作製できる。

【0044】(1) 易黒鉛化性の炭素前駆体（例えば石油ピッチ、石炭ピッチを原料としたメソフェーズピッチ、コークスなど）と、難黒鉛化性の炭素前駆体（例えば等方性ピッチ、ポリアクリルニトリル、フルフリールアルコール、フラン樹脂、フェノール系樹脂、セルロース、砂糖、ポリ塩化ビニリデンなど）との混合物を800～3000℃の範囲で熱処理することにより前記炭素質物を作製する。

【0045】(2) 前記易黒鉛化性の炭素前駆体か、あるいは前記難黒鉛化性の炭素前駆体にFe, Co, Ni, Ca, Cr, Mn, Al, Siのような触媒を添加し、前記易黒鉛化性の炭素前駆体の場合には1000～2000℃の範囲で、前記難黒鉛化性の炭素前駆体の場合には1500～3000℃の範囲で熱処理することによって前記炭素質物を作製する。

【0046】(3) 天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体の黒鉛化物の黒鉛結晶に酸処理、イオン注入、気相酸化処理などによって空隙（欠陥）を機械的に形成させることにより前記炭素質物を作製する。

【0047】前記負極6は、例えば、適当な溶媒（例えば、有機溶媒）に分散された結着剤と前記炭素質物を混合し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製することができる。なお、プレス工程において、2～5回の多段階プレスを行っても良い。

【0048】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を用いること

ができる。

【0049】前記炭素質物および結着剤の配合割合は、炭素材90～98重量%、結着剤2～10重量%の範囲にすることが好ましい。特に、前記負極6は、炭素質物の含有量を5～20mg/cm<sup>2</sup>の範囲にすることが好ましい。

【0050】前記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

#### 4) 電解液

前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0051】前記非水溶媒としては、リチウム二次電池の溶媒として公知の非水溶媒を用いることができ、特に限定はされないが、エチレンカーボネート（EC）と前記エチレンカーボネートより低沸点であり且つドナー数が18以下である1種以上の非水溶媒（以下第2溶媒と称す）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。このような非水溶媒は、前記負極を構成する黒鉛構造の発達した炭素質物に対して安定で、電解液の還元分解または酸化分解が起き難く、さらに導電性が高いという利点がある。

【0052】エチレンカーボネートを単独含む非水電解液では、黒鉛化した炭素質物に対して還元分解されに難い性質を持つ利点があるが、融点が高く（39℃～40℃）粘度が高いため、導電率が小さく常温作動の二次電池では不向きである。エチレンカーボネートに混合する第2の溶媒は混合溶媒を前記エチレンカーボネートよりも粘度を小さくして導電性を向上させる。また、ドナー数が18以下の第2の溶媒（ただし、エチレンカーボネートのドナー数は16.4）を用いることにより前記エチレンカーボネートがリチウムイオンに選択的に溶媒和し易くなくなり、黒鉛構造の発達した炭素質物に対して前記第2の溶媒の還元反応が抑制されることが考えられる。また、前記第2の溶媒のドナー数を18以下にすることによって、酸化分解電位がリチウム電極に対して4V以上となり易く、高電圧なリチウム二次電池を実現できる利点も有している。

【0053】前記第2種の溶媒としては、例えば鎖状カーボンが好ましく、中でもジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、またはプロピレンカーボネート（PC）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、アセトニトリル（AN）、酢酸エチル（EA）、ギ酸プロピル（PF）、ギ酸メチル（MF）、トルエン、キシレンまたは酢酸メチル（MA）などが挙げられる。これらの第2の溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、前記第2種の溶媒はドナー数が16.5以下であることがより好ましい。

【0054】前記第2溶媒の粘度は、25℃において2

8 c p 以下であることが好ましい。前記混合溶媒中の前記エチレンカーボネートの配合量は、体積比率で10～80%であることが好ましい。この範囲を逸脱すると、導電性の低下あるいは溶媒の分解がおき、充放電効率が低下する恐れがある。より好ましい前記エチレンカーボネートの配合量は体積比率で20～75%である。非水溶媒中のエチレンカーボネートの配合量を20体積%以上に高めることによりエチレンカーボネートのリチウムイオンへの溶媒和が容易になるため、溶媒の分解抑制効果を向上することが可能になる。

【0055】前記混合溶媒のより好ましい組成は、ECとMEC、ECとPCとMEC、ECとMECとDEC、ECとMECとDMC、ECとMECとPCとDECの混合溶媒で、MECの体積比率は30～80%とすることが好ましい。このようにMECの体積比率を30～80%、より好ましくは40～70%にすることにより、導電率を向上できる。一方、溶媒の還元分解反応を抑える観点から、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)を溶解した電解液を用いると、容量とサイクル寿命の向上に効果的である。

【0056】前記混合溶媒(非水溶媒)中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物(例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類)などが挙げられる。前記各不純物は、黒鉛化物の表面に絶縁性の被膜を形成し、電極の界面抵抗を増大させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下に影響を与える恐れがある。また高温(60℃以上)貯蔵時の自己放電も増大する恐れがある。このようなことから、非水溶媒を含む電解液においては前記不純物はできるだけ低減されることが好ましい。具体的には、水分は50ppm以下、有機過酸化物は1000ppm以下であることが好ましい。

【0057】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]などのリチウム塩(電解質)が挙げられる。中でもLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用いるのが好ましい。

【0058】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/lとすることが望ましい。なお、前述した図1においては、円筒形リチウム二次電池に適用した例を説明したが、角形リチウム二次電池にも同様に適用できる。また、前記電池の容器内に収納される電極群は渦巻形に限らず、正極、セパレータおよび負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【0059】本発明に係る別のリチウム二次電池は、正

極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池であって、前記負極の炭素質物は、元素M(但し、前記元素MはMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素からなる)を含有し、かつ粉末X線回折に0.344nm以下のd<sub>002</sub>(但し、d<sub>002</sub>は(002)面の面間隔を示す)に相当するピークが存在することを特徴とするものである。

【0060】前記二次電池は前述した図1に示す構造を有する円筒形リチウム二次電池に適用することができる。また、複数の負極および複数の正極の間にセパレータをそれぞれ介在して積層物とし、この積層物を有底矩形筒状の容器内に収納した構造の角形リチウム二次電池にも適用することができる。

【0061】前記正極、前記セパレータ及び前記電解液としては、前述したものと同様なものを用いることができる。

#### 1) 負極

前記負極は、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含む。前記炭素質物は、Mg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる一種以上の元素M(異種元素M)からなり、かつ粉末X線回折において0.344nm以下のd<sub>002</sub>に相当するピークを有する。なお、d<sub>002</sub>は、黒鉛結晶子の(002)面の面間隔を示す。

【0062】粉末X線回折による(002)面の面間隔d<sub>002</sub>の測定、定義は、前述した通りである。前記炭素質物は、粉末X線回折に0.344nm以下のd<sub>002</sub>に相当するピークを有する。このようなピークが存在しない炭素質物は、リチウム二次電池の放電容量を改善することが困難である。前記炭素質物は、粉末X線回折において0.344nm以下のd<sub>002</sub>に相当するピークのみを有していても良いが、0.344nmを超えるd<sub>002</sub>に相当するピークが存在していても良い。しかしながら、0.344nmを超えるd<sub>002</sub>に相当するピークが存在する炭素質物は、0.344nm以下のd<sub>002</sub>の割合が低下し、黒鉛化度が低くなり、真密度が低下する恐れがある。真密度が低下すると、負極の体積比容量(mAh/cc)が低下する恐れがある。より好ましい炭素質物は、粉末X線回折に0.340nm以下のd<sub>002</sub>に相当するピークが存在するものである。さらに好ましい炭素質物は、粉末X線回折に0.3354～0.344nm(好ましくは0.3354～0.340nm)d<sub>002</sub>に相当するピークを有するものである。

【0063】前記元素Mは、前記炭素質物の黒鉛結晶子間や、黒鉛結晶子の六角網面層間に存在しているものと推測される。この元素Mは、単位体積当りのリチウムイオン吸蔵放出量が炭素質物に比べて多い。このため、前述した特定のピークを有する炭素質物に元素Mを含有させると、負極の容量を向上させることができる。中でも、Si、Pb、Al、Caを用いるのが好ましい。ま



た、前記炭素質物に2種類以上の元素Mを含有させる場合には、SiとAlからなる元素Mか、もしくはCaとMgからなる元素Mを用いるのが良い。

【0064】前記炭素質物は、前記元素Mを原子比率（前記炭素質物中の炭素原子数に対する前記元素Mの原子数）で0.1～10%含有することが好ましい。前記炭素質物の元素Mの含有量を原子比率で0.1%未満にすると、元素Mの含有量が少いため、元素M導入による負極の容量増大の効果が不十分になる恐れがある。一方、前記元素Mの含有量が原子比率で10%を越え

ると、前記炭素質物において多量の金属炭素化合物が生成してサイクル寿命が低下する恐れがある。より好ましい含有量は、原子比率で1～8%の範囲である。

【0065】前記炭素質物の真密度は、 $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上にするのが好ましい。前記炭素質物の真密度を $1.7\text{ g/cm}^3$ 未満にすると、 $0.344\text{ nm}$ 以下の $d_{002}$ の割合が減少して前記炭素質物を含む負極の体積比容量が低下する恐れがある。前記炭素質物の真密度は、 $2.0\text{ g/cm}^3$ 以上にするのがより好ましい。なお、真密度の上限値は、炭素質物の $d_{002}$ に $0.344\text{ nm}$ 以下のものが高い比率で存在するように設定すると良い。また、真密度の上限値は、炭素質物に含有される元素Mの種類及び含有量によって変動する。

【0066】前記炭素質物は、繊維状粒子か、球状粒子か、もしくは繊維状粒子と球状粒子の混合物の形態で負極中に存在することができる。なお、繊維状炭素質物粒子には、炭素繊維の他に、炭素繊維を粉砕することにより得られるものも包含される。

【0067】(1) 繊維状炭素質物粒子  
前記繊維状炭素質物粒子の平均繊維長さは、 $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。

【0068】前記繊維状炭素質物粒子の平均繊維径は、 $1\sim20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。また、前記繊維状炭素質物粒子の比表面積は、 $0.1\sim5\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0069】前記繊維状炭素質物粒子は、平均繊維長さが $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で、かつ平均繊維径が $1\sim20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である場合、前述したのと同様な理由によりアスペクト比（繊維長さ／繊維径）を $2\sim10$ の範囲にすることが好ましい。

【0070】前記繊維状炭素質物粒子の中でも、炭素繊維を粉砕することにより得られる繊維状炭素質粒子については、平均粒径を $1\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim40\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にすることが望ましい。

【0071】繊維状炭素質物粒子の黒鉛構造領域の黒鉛結晶子の配向は、放射型であることが好ましい。この放射型配向には、ラメラ型、ブルックスター型に属する配向も包含される。黒鉛結晶子の配向が放射型に属する繊維状炭素質物粒子の中でも、その配向に適度な乱れを有しているものが好ましい。この配向に適度な乱れを有

する繊維状の炭素質物粒子は強度が高く、Liイオンの吸蔵・放出反応に伴う構造劣化が少ないため、寿命特性が向上される。特に、繊維状炭素質物粒子の内部に存在する黒鉛結晶子の配向が乱れていると良い。このような繊維状炭素質物粒子は、外周面からのLiイオンの吸蔵・放出反応が容易であり、寿命特性が向上されるばかりか急速充放電性能が向上される。ただし、繊維状炭素質物粒子の黒鉛結晶子の配向を同軸同管状（オニオン型）にすると、リチウムイオンの内部拡散を妨げる恐れがある。

【0072】また、黒鉛結晶子の配向が放射型に属する繊維状炭素質物粒子は、メソフェーズビッチ系炭素繊維を炭素化または黒鉛化したものから形成することが好ましい。

【0073】(2) 球状炭素質物粒子

球状をなす炭素質物粒子の平均粒径は、 $1\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim40\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にすることが望ましい。

【0074】球状をなす炭素質物粒子の短径／長径は、 $1/10$ 以上にするのが望ましい。より好ましくは、 $1/2$ 以上として真球状に近い形状にすることが望ましい。また、球状炭素質物粒子は、メソフェーズ小球体を炭素化または黒鉛化したものから形成することが好ましい。

【0075】前記球状炭素質物粒子の黒鉛構造の黒鉛結晶子の配向は、放射型、ラメラ型又はラメラ（薄層）型と放射型とが複合されたブルックスター型などに行うことができる。また、配向性が同心球状のもの知られている。

【0076】前記炭素質物は、例えば、易黒鉛化性の炭素前駆体（例えば石油ビッチ、石炭ビッチを原料としたメソフェーズビッチ、コークスなど）か、あるいは難黒鉛化性の炭素前駆体（例えば等方性ビッチ、ポリアクリルニトリル、フルフリールアルコール、フラン樹脂、フェノール系樹脂、セルロース、砂糖、ポリ塩化ビニリデンなど）か、または両者の混合物に元素Mを含む化合物を添加し、 $600\sim3000^\circ\text{C}$ の範囲で熱処理することにより作製することができる。このような方法によれば、 $600\sim3000^\circ\text{C}$ の熱処理温度で炭素前駆体に元素Mを導入しつつ前記炭素前駆体を高い黒鉛化度まで黒鉛化できるため、元素Mを含有し、かつ粉末X線回折に $0.344\text{ nm}$ 以下の $d_{002}$ に相当するピークを有する炭素質物を作製できる。

【0077】前記元素Mを含む化合物には、Mg、Al、Si、Ca、Sn、またはPbの単体も包含される。中でも、炭化硅素（SiC）、ケイ化マグネシウム（Mg<sub>2</sub>Si）、炭化アルミニウム（Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>）、シウ酸錫、炭化カルシウム（CaC<sub>2</sub>）、炭酸鉛のような炭素前駆体中に均一に溶解、あるいは炭素前駆体と均一に混合するものが好ましい。

【0078】前記熱処理の温度を前記範囲に限定したのは次のような理由によるものである。前記熱処理の温度を600℃未満にすると、炭素前駆体の縮重合反応が不十分となり、炭素前駆体の黒鉛化が進行しない恐れがある。一方、前記熱処理の温度が3000℃を超えると、前記元素Mが揮発し、前記元素Mを炭素前駆体に導入することが困難になる恐れがある。前記炭素質物の黒鉛化度を向上する観点から、前記熱処理の温度を1500～3000℃、更に好ましくは2000～3000℃の範囲にすると良い。

【0079】かかる方法において、例えばB、Mn、Crのような触媒を添加しても良い。前記触媒を添加すると、より低い熱処理温度で前記炭素質物を作製できる。この方法によって本発明に係る炭素質物を作製すると、炭素質物中に前記触媒が残留することがある。残留した触媒によって負極の特性が損なわれることはない。また、前記触媒として硼素(B)を用いて炭素質物を作製し、前記硼素が前記炭素質物中に残留すると、この硼素は単位体積当りのリチウムイオン吸蔵放出量が多いた

め、前記炭素質物を含む負極の容量を向上させることが可能である。従って、本発明に係る二次電池の負極に用いられる炭素質物は、微量のB、Mn、Crを含むことを許容する。

【0080】前記負極は、例えば、適当な溶媒(例えば、有機溶媒)に分散された結着剤と前記炭素質物を混合し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製することができる。なお、プレス工程において、2～5回の多段階プレスを行っても良い。

【0081】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

【0082】前記炭素質物および結着剤の配合割合は、炭素材90～98重量%、結着剤2～10重量%の範囲にすることが好ましい。特に、前記負極6は、炭素質物の含有量を5～20mg/cm<sup>3</sup>の範囲にすることが好ましい。

【0083】前記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。本発明に係るリチウム二次電池に備えられた負極は、黒鉛構造領域および無定形炭素構造領域を有し、粉末X線回折に0.340nm以下のd<sub>002</sub>に相当するピークを有し、かつ真密度が1.8g/cm<sup>3</sup>以上である炭素質物を含む。このような負極は、単位体積当りの容量を飛躍的に向上する(例えば900mAh/cc以上にすることができ、放電容量を大幅に向上することができ、放電サイク

ル寿命を改善することができる。これは次のようなメカニズムによるものと推測される。

【0084】すなわち、粉末X線回折に0.340nm以下のd<sub>002</sub>に相当するピークが存在し、かつ真密度が1.8g/cm<sup>3</sup>以上である炭素質物は、適度な比率で黒鉛構造領域と無定形炭素構造領域が共存しており、かつ黒鉛構造領域のd<sub>002</sub>に占める0.340nm以下のd<sub>002</sub>の割合が高い。このような炭素質物は、黒鉛構造領域におけるリチウムイオンの拡散速度を大幅に向上することができるため、リチウムイオンの吸蔵・放出に無定形炭素構造領域を寄与させることができる。無定形炭素構造領域を有していても、このようなピークが存在しない炭素質物は、黒鉛構造領域の黒鉛化度が低く、黒鉛構造領域におけるリチウムイオンの拡散速度が遅いため、リチウムイオンの吸蔵放出に無定形炭素構造領域を関与させることがほとんどできない。このような炭素質物を含む負極は、リチウムイオンの吸蔵放出量が少ないため、単位体積当りの容量が低下する。また、前記負極を備えたリチウム二次電池は、充放電効率が劣る。無定形炭素構造領域には多量のリチウムイオンを吸蔵させることができるため、本願発明のように炭素質物の無定形炭素構造領域をリチウムイオンサイトとして利用できると、負極の単位体積当りのリチウムイオン吸蔵放出量を増大させることができる。また、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う炭素質物の膨脹収縮分を無定形炭素構造領域で吸収することができるため、前記負極は、充放電サイクルの進行に伴って炭素質物の黒鉛構造が崩壊するのを抑制することができ、充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下を低く抑えることができる。その結果、前記負極を備えたリチウム二次電池は、飛躍的に放電容量を向上させることができ、充放電サイクル寿命を改善することができる。また、前記リチウム二次電池は、負極のリチウムイオン吸蔵放出速度が速いため、初充放電効率を改善することができる。

【0085】前記炭素質物の無定形炭素構造領域に小角X線散乱法による直径が0.1～20nmの空隙を形成することによって、無定形炭素構造領域におけるリチウムイオン吸蔵放出量を増大させることができる。その結果、このような炭素質物を含む負極を備えたリチウム二次電池は、放電容量を飛躍的に向上することができるため、充放電サイクル寿命を更に改善することができる。

【0086】また、前記炭素質物の無定形炭素構造領域が0.370nm以上のd<sub>002</sub>を有することによって、無定形炭素構造領域におけるリチウムイオン吸蔵放出量を増大させることができる。その結果、このような炭素質物を含む負極を備えたリチウム二次電池は、放電容量を飛躍的に向上することができるため、充放電サイクル寿命を更に改善することができる。

【0087】更に、前記炭素質物の無定形炭素構造領域に小角X線散乱法による直径が0.1～20nmの空隙

10

20

30

40

50

を形成すると共に、この領域が0.370nm以上の面間隔 $d_{002}$ を有することによって、無定形炭素構造領域におけるリチウムイオン吸蔵放出量を増大させることができる。その結果、このような炭素質物を含む負極を備えたリチウム二次電池は、放電容量を飛躍的に向上することができるため、充放電サイクル寿命を更に改善することができる。

【0088】ところで、黒鉛結晶子の配向が放射型である繊維状炭素質物粒子は、横断面のみならず外周面においてもリチウムイオンを吸蔵放出することができるため、負極のリチウムイオン吸蔵放出速度及び吸蔵放出量を向上することができる。この放射状型配向の繊維状炭素質物粒子を、前述した黒鉛構造領域と無定形炭素構造領域を有し、粉末X線回折に0.340nm以下の $d_{002}$ に相当するピークが存在し、真密度が $1.8\text{ g/cm}^3$ 以上である炭素質物から形成することによって、放射状型配向の繊維状炭素質物粒子のリチウムイオンの吸蔵放出速度及び吸蔵放出量を効果的に改善することができる。このため、このような炭素質物粒子を含む負極を備えたリチウム二次電池は、急速充放電の際の放電容量を飛躍的に向上することができる。

【0089】本発明に係る別のリチウム二次電池は、元素M（但し、前記MはMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素からなる）を含有し、かつ粉末X線回折において（002）面の面間隔 $d_{002}$ に0.344nm以下のものが存在することを示すピークが存在する炭素質物を含む負極を備える。このような負極を備えたリチウム二次電池は、放電容量を飛躍的に向上することができ、急速充放電の際にも高容量を確保することができ、かつ充放電サイクル寿命を向上することができる。これは次のようなメカニズムによるものと推測される。

【0090】すなわち、粉末X線回折において0.344nm以下の $d_{002}$ に相当するピークが存在する炭素質物は、面間隔 $d_{002}$ 中に0.344nm以下のものが多く存在するため、リチウムイオンの拡散速度を向上することができる。このため、前記炭素質物は、リチウムイオンの吸蔵放出反応に寄与できる元素Mの割合を高めることができる。また、前記炭素質物は、黒鉛構造が発達した結晶子が骨格になっているため、真密度が高い。従って、このような負極は、黒鉛結晶構造領域内にLiC<sub>6</sub>を形成するまでリチウムイオンを速やかに吸蔵することができ、かつ元素Mが多量のリチウムイオンを迅速に吸蔵できるため、重量比容量（mAh/g）及び体積比容量（mAh/cc）を前記ピークが検出されない炭素材料に元素Mを導入した負極と比較して大幅に向上できる。その結果、前記負極を備えたリチウム二次電池は、飛躍的に放電容量を向上させることができ、充放電サイクル寿命を改善することができる。また、前記リチウム二次電池は、負極のリチウムイオン吸蔵放出速度が速い

ため、急速充放電効率を改善することができる。

【0091】また、前記炭素質物の前記元素Mの含有量を原子比率で0.1～10%の範囲にすることによって、炭素質物に元素Mを添加することによる放電容量増大の効果を効果的に発現することができるため、リチウム二次電池の放電容量をより一層向上することができる。

【0092】さらに、黒鉛結晶子の配向が放射型である繊維状炭素質物粒子を、前述した炭素質物、つまり、粉末X線回折に0.344nm以下の $d_{002}$ に相当するピークが存在し、前記元素Mを含有する炭素質物から形成することによって、放射状型配向の繊維状炭素質物粒子のリチウムイオンの吸蔵放出速度及び吸蔵放出量を効果的に改善することができる。このため、このような炭素質物粒子を含む負極を備えたリチウム二次電池は、急速充放電の際の放電容量を飛躍的に向上することができる。

【0093】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図1を参照して詳細に説明する。

実施例1

まず、リチウムコバルト酸化物（LiCoO<sub>2</sub>）粉末91重量%をアセチレンブラック3.5重量%、グラファイト3.5重量%及びエチレンプロピレンジエンモノマ粉末2重量%とトルエンを加えて共に混合し、アルミニウム箔（30μm）集電体に塗布した後、プレスすることにより正極を作製した。

【0094】また、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチにフェノール樹脂を20%添加し、これを紡糸、不融化し、アルゴンガス雰囲気下、600℃で炭素化し、平均粒径が11μmで、粒度1～80μmの範囲に90体積%以上が存在するように、かつ粒径0.5μm以下の粒子を少なく（5%以下）になるように適度に粉砕する。その後、不活性ガス雰囲気下で2700℃にて黒鉛化することにより繊維状の炭素質物粒子を製造した。

【0095】得られた繊維状炭素質物粒子は、平均繊維径が7μm、平均繊維長が40μmであり、平均粒径が20μmであった。粒度分布で1～80μmの範囲に90体積%以上が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。N<sub>2</sub>ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。真密度は、 $2.0\text{ g/cm}^3$ であった。X線回折による（002）格子像から、前記繊維状炭素質物粒子の微細組織が黒鉛構造領域および無定形炭素構造領域が共存したものであることを確認した。前記無定形炭素構造領域に多数存在する微細空隙の直径を小角X線散乱法によって測定したところ、直径は0.5～20nmであった。また、前記炭素質物粒子は、粉末X線回折において0.336nmの $d_{002}$ に相当するピークと、0.370nmの $d_{002}$

に相当するピークが得られた。この0.336nmの $d_{002}$ に相当するピークは炭素質粒子の黒鉛構造領域に起因するものと考えられる。一方、0.370nmの $d_{002}$ に相当するピークは炭素質物の無定形炭素構造領域に起因するものと考えられる。さらに、前記繊維状炭素質粒子の横断面をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察したところ、この粒子の黒鉛結晶子の配向は放射型に属するものであった。ただし、配向性に若干の乱れを有していた。

【0096】次いで、前記メソフェーズピッチ系繊維状炭素質粒子96.7重量%をスチレンブタジエンゴム2.2重量%とカルボキシメチルセルロース1.1重量%と共に混合し、これを集電体としての銅箔に塗布し、乾燥し、プレスすることにより負極を作製した。

【0097】前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

【0098】さらに、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）をエチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）の混合溶媒（混合体積比率50:50）に1.0モル/l溶解して非水電解液を調製した。

【0099】前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。実施例2以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0100】天然黒鉛を平均粒径が1μm以下になるように微粉碎した後、これに等方性ピッチを20%添加した混合物を1100℃で炭素化処理及び粉碎処理を施すことによって平均粒径が15μmの球状をなす炭素質粒子を作製した。

【0101】前記炭素質粒子の真密度は2.2g/cm<sup>3</sup>であった。X線回折による（002）格子像から、前記炭素質粒子の微細組織が黒鉛構造領域及び無定形炭素構造領域からなることを確認した。前記無定形炭素構造領域に多数存在する微細空隙の直径を小角X線散乱法によって測定したところ、直径は0.5~20nmであった。また、前記炭素質粒子は、粉末X線回折において0.3358nmの $d_{002}$ に相当するピークと、0.380nmの $d_{002}$ に相当するピークが得られた。この0.3358nmの $d_{002}$ に相当するピークは炭素質粒子の黒鉛構造領域に起因するものと考えられる。一方、0.380nmの $d_{002}$ に相当するピークは炭素質粒子の無定形炭素構造領域に起因するものと考えられる。さらに、前記球状炭素質粒子をSEMで観察したところ、この粒子は黒鉛結晶子が配向しておらず、配向性がランダム型であった。

### 【0102】実施例3

以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0103】石油ピッチから得られたメソフェーズピッチにフェノール樹脂を20%添加し、これを紡糸、不融化し、アルゴンガス雰囲気下、600℃で炭素化し、平均粒径が11μmで、粒度1~80μmの範囲に90体積%以上が存在するように、かつ粒径0.5μm以下の粒子を少なく（5%以下）になるように適度に粉碎する。その後、不活性ガス雰囲気下で2700℃にて黒鉛化することにより繊維状の炭素質粒子を製造した。

【0104】得られた繊維状炭素質粒子は、平均繊維径が7μm、平均繊維長が40μmであり、平均粒径が20μmであった。粒度分布で1~80μmの範囲に90体積%以上が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。N<sub>2</sub>ガス吸着BET法による比表面積は、1.2m<sup>2</sup>/gであった。真密度は、2.0g/cm<sup>3</sup>であった。X線回折による（002）格子像から、前記繊維状炭素質粒子の微細組織が黒鉛構造領域および無定形炭素構造領域が共存したものであることを確認した。前記無定形炭素構造領域に多数存在する微細空隙の直径を小角X線散乱法によって測定したところ、直径は0.5~20nmであった。また、前記炭素質粒子は、粉末X線回折において0.3357nmの $d_{002}$ に相当するピークが得られた。この0.3357nmの $d_{002}$ に相当するピークは炭素質粒子の黒鉛構造領域に起因するものと考えられる。さらに、前記繊維状炭素質粒子の横断面をSEMで観察したところ、この粒子の黒鉛結晶子の配向は放射型に属するものであった。ただし、配向性に若干の乱れを有していた。

### 【0105】実施例4

以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0106】天然黒鉛を平均粒径が1μm以下になるように微粉碎した後、これに等方性ピッチを20%添加した混合物を1100℃で炭素化処理及び粉碎処理を施すことによって平均粒径が15μmの球状をなす炭素質粒子を作製した。

【0107】前記炭素質粒子の真密度は2.2g/cm<sup>3</sup>であった。X線回折による（002）格子像から、前記炭素質粒子の微細組織が黒鉛構造領域及び無定形炭素構造領域からなることを確認した。前記無定形炭素構造領域に多数存在する微細空隙の直径を小角X線散乱法によって測定したところ、直径は0.5~20nmであった。また、前記炭素質粒子は、粉末X線回折において0.3356nmの $d_{002}$ に相当するピークが得られた。この0.3356nmの $d_{002}$ に相当するピークは炭素質粒子の黒鉛構造領域に起因するものと考えら

れる。さらに、前記球状炭素質粒子をSEMで観察したところ、この粒子は黒鉛結晶子が配向しておらず、配向性がランダム型であった。

#### 【0108】比較例1

微細組織が黒鉛構造領域のみから構成され、粉末X線回折において0.3354nmの $d_{002}$ に相当するピークを有し、粉末X線回折により求められるc軸結晶子の長さ $L_c$ が100nm以上で、真密度が $2.25\text{g/cm}^3$ である人造黒鉛粉末を負極の炭素質物として用いること以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0109】比較例2

以下に説明する炭素質物を用いること以外は、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0110】前記炭素質物としてエポキシノボラック樹脂を $1100^\circ\text{C}$ で炭素化処理することにより作製された。前記炭素質物の真密度は $1.55\text{g/cm}^3$ であつた。

	真 密 度 ( $\text{g/cm}^3$ )	$d_{002}$ (nm)	初充放 電効率 (%)	放 電 容 量 (mAh)	容量維持率 (300サイクル) (%)
実施例1	2.0	0.338 0.370	90	1800	90
実施例2	2.2	0.3358 0.380	88	1700	85
実施例3	2.21	0.3357	91	1950	90
実施例4	2.22	0.3356	87	1750	90
比較例1	2.25	0.3354	85	1300	70
比較例2	1.55	0.380	75	1300	80

【0113】表1から明らかなように、黒鉛構造領域及び無定形炭素構造領域を有し、粉末X線回折に0.340nm以下の $d_{002}$ に相当するピークを有し、真密度が $1.8\text{g/cm}^3$ 以上である炭素質物を含む負極を備えた実施例1～4の二次電池は、初充放電効率、放電容量および300サイクル時の容量維持率が高いことがわかる。

【0114】これに対し、微細組織が黒鉛構造領域のみからなり、粉末X線回折に0.3354nmの $d_{002}$ に相当するピークを有する炭素質物を含む負極を備えた比較例1の二次電池は、初充放電効率に優れるものの、放電容量及び容量維持率が実施例1～4に比べて低いことがわかる。一方、微細組織が黒鉛構造領域と無定形炭素構造領域とからなり、粉末X線回折に0.380nmの $d_{002}$ に相当するピークを有し、真密度が $1.55\text{g/cm}^3$ である炭素質物を含む負極を備えた比較例2の二次電池は、初充放電効率、放電容量および容量維持率が

\*た、X線回折による(002)格子像から、前記炭素質物の微細組織が黒鉛構造領域と無定形炭素構造領域とからなることを確認した。前記無定形炭素構造領域に多数存在する空隙の直径を小角X線散乱法によって測定したところ、直径は1nmであった。また、前記炭素質物は、粉末X線回折において0.380nmの $d_{002}$ に相当するピークが得られた。粉末X線回折によるC軸方向の結晶子の長さ $L_c$ は1nmであった。

【0111】得られた実施例1～5及び比較例1～2の二次電池について、充電電流1Aで4.2Vまで2.5時間充電した後、2.7Vまで1Aで放電する充放電サイクル試験を行った。その結果から、各二次電池について、初充放電効率、1サイクル目の放電容量および300サイクル時における容量維持率(1サイクル目の放電容量に対する)を測定し、その結果を下記表1に示す。

#### 【0112】

【表1】

実施例1～4よりも低いことがわかる。

#### 【0115】実施例5

まず、リチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )粉末91重量%をアセチレンブラック3.5重量%、グラファイト3.5重量%及びエチレンプロピレンジエンモノマ粉末2重量%とトルエンを加えて共に混合し、アルミニウム箔(30 $\mu\text{m}$ )集電体に塗布した後、プレスすることにより正極を作製した。

【0116】また、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに炭化硅素( $\text{SiC}$ )の微粉末を添加し、均一に分散させた後、紡糸し、不融化し、不活性ガス雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$ で炭素化し、平均粒径が $15\mu\text{m}$ で、粒度1～80 $\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在するように粉碎する。その後、不活性ガス雰囲気下で、かつ加圧下で $2600^\circ\text{C}$ にて黒鉛化することにより繊維状の炭素質粒子を製造した。

【0117】得られたメソフェーズピッチ系繊維状炭素

質物粒子は、硅素（Si）を原子比率で8%含有していた。また、前記繊維状炭素質物粒子の真密度は、 $2.10 \text{ g/cm}^3$ であった。前記繊維状炭素質物粒子は、粉末X線回折に $0.3367 \text{ nm}$ の $d_{001}$ に相当するピークを有していた。また、CuK $\alpha$ をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用した粉末X線回折を行い、得られた回折図の回折ピークの位置及び半値幅から学振法に規定された半値幅中点法によって黒鉛構造領域のC軸方向の結晶子の長さ $L_c$ を算出したところ、 $35 \text{ nm}$ であった。また、横断面のSEM観察によって黒鉛結晶子の配向が放射型に属することを確認した。ただし、配向性に若干の乱れを有していた。さらに、平均繊維径は $7 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $40 \mu\text{m}$ であり、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ であった。粒度分布で $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在し、粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。N<sub>2</sub>ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。なお、前記半値幅中点法は、「Tanso（炭素）」、1963、p25の文献に記載されている。

【0118】次いで、前記メソフェーズピッチ系繊維状炭素質物粒子96.7重量%をスチレンブタジエンゴム2.2重量%とカルボキシメチルセルロース1.1重量%と共に混合し、これを集電体としての銅箔に塗布し、乾燥し、プレスすることにより負極を作製した。得られた負極の充填密度は、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ であった。

【0119】前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

【0120】さらに、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）をエチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）の混合溶媒（混合体積比率1：1）に1モル/1溶解して非水電解液を調製した。

【0121】前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 実施例6

以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0122】前記炭素質物には、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチにケイ化マグネシウム（Mg<sub>2</sub>Si）の微粉末を添加し、均一に分散させた後、紡糸し、不融化し、不活性ガス雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$ で炭素化し、平均粒径が $15 \mu\text{m}$ で、粒度 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在するように粉碎する。その後、不活性ガス雰囲気下で、かつ加圧下で $2000^\circ\text{C}$ にて黒鉛化することにより作製された繊維状の炭素質物粒子を用いた。

【0123】前記繊維状の炭素質物粒子は、マグネシウ

ム（Mg）の含有量が原子比率で4%、硅素（Si）の含有量が原子比率で2%、真密度が $2.2 \text{ g/cm}^3$ 、粉末X線回折による $L_c$ が $25 \text{ nm}$ であった。前記繊維状炭素質物粒子は、粉末X線回折に $0.3380 \text{ nm}$ の $d_{001}$ に相当するピークを有するものであった。また、横断面のSEM観察によって黒鉛結晶子の配向が放射型に属することを確認した。ただし、配向性に若干の乱れを有していた。さらに、平均繊維径は $7 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $40 \mu\text{m}$ であり、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ であった。粒度分布で $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在し、粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。N<sub>2</sub>ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0124】実施例7

以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0125】前記炭素質物には、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに炭化アルミニウム（Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub>）を添加した後、紡糸し、不融化し、不活性ガス雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$ で炭素化し、平均粒径が $15 \mu\text{m}$ で、粒度 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在するように粉碎する。その後、不活性ガス雰囲気下で、かつ加圧下で $2800^\circ\text{C}$ にて黒鉛化することにより作製された繊維状の炭素質物粒子を用いた。

【0126】前記繊維状の炭素質物粒子は、アルミニウム（Al）の含有量が原子比率で8%、真密度が $2.3 \text{ g/cm}^3$ 、粉末X線回折による $L_c$ が $30 \text{ nm}$ であった。前記繊維状炭素質物粒子は、粉末X線回折に $0.3375 \text{ nm}$ の $d_{001}$ に相当するピークを有するものであった。また、横断面のSEM観察によって黒鉛結晶子の配向が放射型に属することを確認した。ただし、配向性に若干の乱れを有していた。さらに、平均繊維径は $7 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $40 \mu\text{m}$ であり、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ であった。粒度分布で $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在し、粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。N<sub>2</sub>ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0127】実施例8

以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0128】前記炭素質物には、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチにシュウ酸スズの微粉末を添加し、均一に分散させた後、紡糸し、不融化し、不活性ガス雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$ で炭素化し、平均粒径が $15 \mu\text{m}$ で、粒度 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在するように粉碎する。その後、不活性ガス雰囲気下で、かつ加圧下で $2000^\circ\text{C}$ にて黒鉛化することにより作製された繊維状の炭素質物粒子を用いた。

【0129】前記繊維状の炭素質物粒子は、スズ(Sn)の含有量が原子比率で5%、真密度が $2.3\text{ g/cm}^3$ 、粉末X線回折による $L_c$ が $25\text{ nm}$ であった。前記繊維状炭素質物粒子は、粉末X線回折に $0.3390\text{ nm}$ の $d_{001}$ に相当するピークを有するものであった。また、横断面のSEM観察によって黒鉛結晶子の配向が放射型に属することを確認した。ただし、配向性に若干の乱れを有していた。さらに、平均繊維径は $7\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $40\text{ }\mu\text{m}$ であり、平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。粒度分布で $1\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在し、粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。 $N_2$ ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0130】実施例9

以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0131】前記炭素質物には、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに炭化カルシウム( $\text{CaC}_2$ )を添加した後、紡糸し、不融化し、不活性ガス雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$ で炭素化し、平均粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度 $1\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在するように粉碎する。その後、不活性ガス雰囲気下で、かつ加圧下で $2000^\circ\text{C}$ にて黒鉛化することにより作製された繊維状の炭素質物粒子を用いた。

【0132】前記繊維状の炭素質物粒子は、カルシウム(Ca)の含有量が原子比率で9%、真密度が $2.25\text{ g/cm}^3$ 、粉末X線回折による $L_c$ が $35\text{ nm}$ であった。前記繊維状炭素質物粒子は、粉末X線回折に $0.3370\text{ nm}$ の $d_{001}$ に相当するピークを有するものであった。また、横断面のSEM観察によって黒鉛結晶子の配向が放射型に属することを確認した。ただし、配向性に若干の乱れを有していた。さらに、平均繊維径は $7\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $40\text{ }\mu\text{m}$ であり、平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。粒度分布で $1\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在し、粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。 $N_2$ ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0133】実施例10

以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0134】前記炭素質物には、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに炭酸鉛の微粉末を添加し、均一に分散させた後、紡糸し、不融化し、不活性ガス雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$ で炭素化し、平均粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度 $1\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在するように粉碎する。その後、不活性ガス雰囲気下で、かつ加圧下で $2000^\circ\text{C}$ にて黒鉛化することにより作製された繊維状の炭素質物粒子を用いた。

【0135】前記繊維状の炭素質物粒子は、鉛(Pb)の含有量が原子比率で8%、真密度が $2.5\text{ g/cm}^3$ 、粉末X線回折による $L_c$ が $35\text{ nm}$ であった。前記繊維状炭素質物粒子は、粉末X線回折に $0.3370\text{ nm}$ の $d_{001}$ に相当するピークを有するものであった。また、横断面のSEM観察によって黒鉛結晶子の配向が放射型に属することを確認した。ただし、配向性に若干の乱れを有していた。さらに、平均繊維径は $7\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $40\text{ }\mu\text{m}$ であり、平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。粒度分布で $1\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在し、粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。 $N_2$ ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0136】実施例11

以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0137】前記炭素質物には、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに炭化硅素微粉末及び炭化アルミニウムを添加し、均一に分散させた後、紡糸し、不融化し、不活性ガス雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$ で炭素化し、平均粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度 $1\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在するように粉碎する。その後、不活性ガス雰囲気下で、かつ加圧下で $2000^\circ\text{C}$ にて黒鉛化することにより作製された繊維状の炭素質物粒子を用いた。

【0138】前記繊維状の炭素質物粒子は、硅素(Si)の含有量が原子比率で10%で、アルミニウム(Al)の含有量が原子比率で10%で、真密度が $2.2\text{ g/cm}^3$ であった。また、前記炭素質物粒子は、粉末X線回折に $0.3370\text{ nm}$ の $d_{001}$ に相当するピークを有するものであった。更に、粉末X線回折による $L_c$ が $35\text{ nm}$ であった。また、前記繊維状の炭素質物粒子の横断面をSEMで観察したところ、前記繊維状炭素質物粒子の黒鉛結晶子の配向は放射型に属するものであった。ただし、配向性に若干の乱れを有していた。さらに、平均繊維径は $7\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $40\text{ }\mu\text{m}$ であり、平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。粒度分布で $1\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在し、粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。 $N_2$ ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0139】比較例3

以下に説明する炭素質物を用いたこと以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0140】前記炭素質物には、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチを不融化し、不活性ガス雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$ で炭素化し、平均粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ で、粒度 $1\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在するように粉碎する。その後、不活性ガス雰囲気下で、かつ加圧下



で2600℃にて黒鉛化することにより作製された繊維状の炭素質物粒子を用いた。

【0141】前記繊維状の炭素質物粒子は、元素Mを含有せず、真密度が $2.2\text{ g/cm}^3$ 、粉末X線回折による $L_c$ が35nmであった。前記繊維状炭素質物粒子は、粉末X線回折に0.3375nmの $d_{002}$ に相当するピークを有するものであった。また、横断面のSEM観察によって黒鉛結晶子の配向が放射型に属することを確認した。ただし、配向性に若干の乱れを有しているため、繊維に欠落部はなかった。さらに、平均繊維径は7 $\mu\text{m}$ 、平均繊維長が40 $\mu\text{m}$ であり、平均粒径が20 $\mu\text{m}$ であった。粒度分布で1～80 $\mu\text{m}$ の範囲に90体積%以上が存在し、粒径が0.5 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。N<sub>2</sub>ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0142】比較例4

ノボラック樹脂を1100℃で炭素化处理することにより作製され、真密度が $1.6\text{ g/cm}^3$ で、粉末X線回折に0.380nm $d_{002}$ に相当するピークが存在し、粉末X線回折による $L_c$ が1nmである炭素質物を用いたこと以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

\*

	元 素 M	$d_{002}$ (nm)	放 電 容 量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例5	Si	0.3367	1700	86
実施例6	Mg	0.3380	1750	88
実施例7	Al	0.3375	1800	86
実施例8	Sn	0.3390	1650	89
実施例9	Ca	0.3370	1700	87
実施例10	Pb	0.3370	1700	85
実施例11	Si・Al	0.3380	1750	84
比較例3	——	0.3375	1400	70
比較例4	——	0.380	1300	75
比較例5	Si	0.349	1000	80
比較例6	——	——	2000	10

【0147】表2から明らかなように、Mg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる一種以上の元素Mを含有し、かつ粉末X線回折に0.344nm以下の $d_{002}$ に相当するピークを有する炭素質物を含む負極を備えた実施例5～11の二次電池は、放電容量が高く、かつ500サイクル時の容量維持率が高いことがわかる。

【0148】これに対し、粉末X線回折に0.344nm以下の $d_{002}$ に相当するピークを有するものの、元素Mを含有しない炭素質物を含む負極を備えた比較例3の二次電池、粉末X線回折に0.380nmの $d_{002}$ に相

#### \*【0143】比較例5

硅素(Si)を原子比率で6%含有し、真密度が $1.7\text{ g/cm}^3$ で、粉末X線回折に0.349nmの $d_{002}$ に相当するピークが存在し、粉末X線回折による $L_c$ が2.5nmである気相成長炭素体を炭素質物として用いること以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0144】比較例6

リチウムアルミニウム(LiAl)からなるリチウム合金の負極を用いること以外は、実施例5と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0145】得られた実施例5～11及び比較例3～6の二次電池について、充電電流1.5Aで4.2Vまで2時間充電した後、2.7Vまで1.5Aで放電する充放電サイクル試験を施し、1サイクル目の放電容量と、500サイクル目における容量維持率(1サイクル目の放電容量に対する)を求め、その結果を下記表2に示す。

#### 【0146】

#### 【表2】

当するピークを有する炭素質物を含む負極を備えた比較例4の二次電池およびSiを含有し、粉末X線回折に0.349nmの $d_{002}$ に相当するピークを有する炭素質物を含む負極を備えた比較例5の二次電池は、実施例5～11に比べて放電容量及び容量維持率が低いことがわかる。一方、リチウム合金からなる負極を備えた比較例6の二次電池は、放電容量は実施例5～11より高いものの、500サイクル時の容量維持率が著しく低いことがわかる。

#### 【0149】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、初



充放電効率、放電容量及びサイクル寿命が改善されたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム二次電池を示す部分断面図。

【図2】本発明に係るリチウム二次電池の負極に含まれ\*

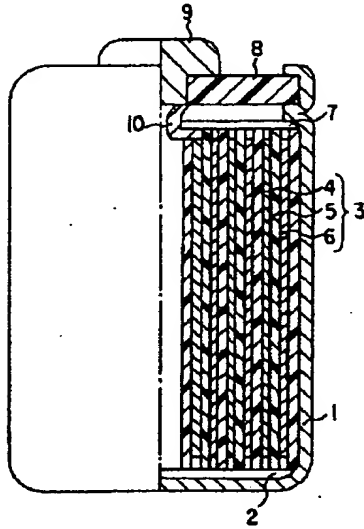
\*る炭素質物の微細組織の一例を示す模式図。

【図3】本発明に係るリチウム二次電池の負極に含まれる繊維状炭素質物粒子の一例を示す模式図。

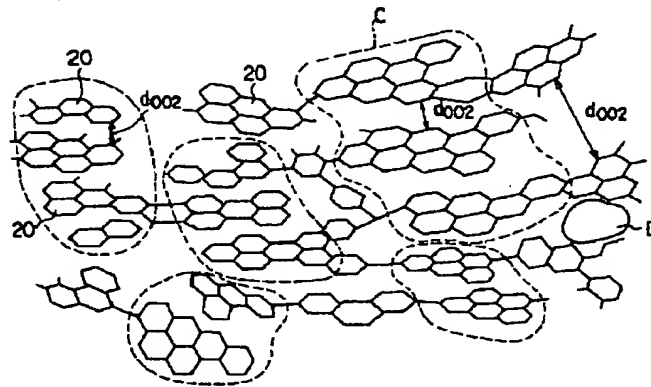
【符号の説明】

1…容器、3…電極群、4…正極、5…セパレータ、6…負極、8…封口板。

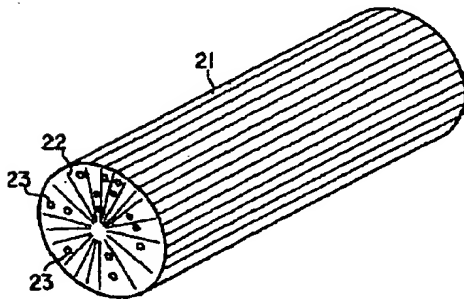
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

// D 0 1 F 9/145

識別記号

片内整理番号

F I

D 0 1 F 9/145

技術表示箇所